

gedeutet<sup>1)</sup> und der Eine<sup>2)</sup> von uns für die Bestimmung geringer Mengen Mangans in Gesteinen näher beschrieben.

Diese Untersuchungen sollen fortgesetzt werden, weniger um neue Trennungsmethoden des Mangans von anderen Elementen zu bringen, als um zu untersuchen, ob irgend welche Beziehungen unter den Elementen, bei denen derartige Trennungen gelingen oder nicht, vorhanden sind.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich.

## 266. Jan v. Zawidzki: Zur Kenntniss der arsenigen Säure.

(Eingegangen am 24. April 1903.)

Ausgehend von den Thatsachen, dass Arsen trioxyd mit Basen mehrere Reihen von Salzen bildet, und dass seine wässrigen Lösungen eine obwohl sehr schwache, dennoch aber ausgeprägt saure Reaction zeigen, hatte man auf die Existenz mehrerer Hydrate desselben geschlossen, welche Bloxam<sup>3)</sup> zuerst als das normale Orthohydrat  $\text{As}(\text{OH})_3$  und dessen Derivate  $\text{HAsO}_2$ ,  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_5$  u. s. w. definirte.

Die Bloxam'sche Auffassung wurde allgemein angenommen<sup>4)</sup>, insbesondere nachdem es Crafts<sup>5)</sup> gelungen war, durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silberarsenit die Ester der hypothetischen orthoarsenigen Säure darzustellen, deren Dampfdichten genau den Formeln  $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  u. s. w. entsprachen.

Im Jahre 1888 hatte aber Walden in seiner ausgezeichneten Arbeit: »Ueber die Bestimmung der Molekulargrösse von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen«<sup>6)</sup>, die Richtigkeit dieser Auffassung aus folgenden Gründen angefochten. Da die Leitfähigkeit der Lösungen des Natriummetaarsenits sich mit der Ver-

<sup>1)</sup> Ibid. 1161.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 4072 [1902].

<sup>3)</sup> Bloxam, Journ. Chem. Soc. 15, 281 [1862]; Journ. für prakt. Chem. [1] 87, 114 [1862].

<sup>4)</sup> Vergleiche hierüber die Lehrbücher von: Roscoe, Schorlemmer 1, 591 [1895]; I. Remsen, 2. A. 529 [1899]; Bodländer 299 [1896]; Mendelejew, 7. A. 594 [1903], sowie die Handbücher und encyclopädischen Werke von: Graham-Otto (Michaelis) 2, 474 [1881]; Gmelin-Kraut (Hilger) 2, II 551 [1897]; O. Dammer, 2, I. 170 [1894]; A. Würtz, Dictionnaire 1, 399 [1869]; Ladenburg's Handwörterbuch 2, 41 [1884] u. s. w.

<sup>5)</sup> J. M. Crafts, Bull. soc. chim. [2] 8, 206 [1867]; 14, 99 [1870]; Ann. d. Chem. Suppl. Bd. 5, 218 [1867]; auch H. Schiff, Bull. soc. chim. [2] 8, 99 [1867]; Ann. d. Chem. 118, 86 [1861].

<sup>6)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 50 [1888].

dünnung in gleichem Maasse änderte wie diejenige von Magnesiumsalzen oder von Natriumsalzen zweibasischer Säuren, so folgerte er daraus, dass »die arsenige Säure demnach in wässriger Lösung als Doppelmolekül reagirt, und wir haben sie als Dimetaarsenigsäure von der Molekularformel  $\text{HO} \cdot \text{OAs} : \text{AsO} \cdot \text{OH}$  aufzufassen«. Aus den hohen Werthen der molekularen Leitfähigkeit des orthoarsenigsauren Natriums und deren geringer Zunahme mit der Verdünnung schloss er andererseits auf die Nichtexistenz einer dreibasischen Orthoarsenigsäure und betrachtete ihre Salze als basische Verbindungen der Dimetaarsenigsäure.

Zu Gunsten der Walden'schen Ansichten sprachen, einerseits die complexe Natur des Arsenigsäureanhydrids<sup>1)</sup>, andererseits die von Thomsen<sup>2)</sup> studirten abnormen Wärmetönungen bei seiner Neutralisation. Trotzdem wurden sie anfänglich mit gewissem Vorbehalt aufgenommen<sup>3)</sup>, gewannen, aber allmählich Anklang<sup>4)</sup>, insbesondere nachdem sich für dieselben Ostwald in seinem reformatorischen Werke »Grundlinien der anorganischen Chemie«<sup>5)</sup> ausgesprochen hatte. Er schreibt nämlich Folgendes: »Die wässrige Auflösung des Arsen-trioxyds reagirt schwach sauer und enthält eine Säure, die aus dem Trioxyd durch die Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht. Dabei findet aller Wahrscheinlichkeit nach eine Spaltung statt, sodass die Säure nur zwei Verbindungsgewichte Arsen enthält. Welches von den verschiedenen Hydraten  $\text{H}_6\text{As}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_4$  in der Lösung vorwiegend vorhanden ist, ist unbekannt; wegen der sehr schwach entwickelten sauren Eigenschaften wird die Formel  $\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_4$  der angemessenste Ausdruck der Verhältnisse sein.« Weiterhin fügt er aber hinzu: »Die elektrolytische Dissociation der arsenigen Säure ist äusserst gering; ihre löslichen Salze sind daher merklich hydrolytisch gespalten, und insbesondere die Alkalisalze reagiren basisch.«

Diese letzte Bemerkung weckte in mir ein Bedenken bezüglich der Richtigkeit der Schlussfolgerungen, die Walden aus seinen Leitfähigkeitsmessungen gezogen hatte, und deshalb versuchte ich, dieselben einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen. Es schien mir dies um so mehr angemessen, als auch in den ausführlichsten Handbüchern der anorganischen Chemie nur äusserst spärliche Angaben

<sup>1)</sup> Siehe Mitscherlich, Pogg. Ann. 29, 193 [1833]; Ann. d. Chem. 12, 137 [1834]; Ann. de chimie et phys. [2], 55, 5 [1833]; V. Meyer und C. Meyer, diese Berichte 12, 1117 [1879]; H. Biltz, Zeitschr. für physikal. Chem. 19, 417 [1896].

<sup>2)</sup> Thermochemische Untersuchungen 1, 199. Leipzig 1882.

<sup>3)</sup> Wie z. B. in Dammer's Handbuch l. c. 170; in Gmelin-Kraut, l. c. 2, II, 551.

<sup>4)</sup> Siehe z. B. Bredig, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 191 [1894].

<sup>5)</sup> Leipzig 1900, 717—718.

über den Zustand der arsenigen Säure in wässrigen Lösungen zu finden waren.

Vor allem wurde nach der bekannten Beckmann'schen Siedemethode<sup>1)</sup> die Molekulargrösse des Arsentrioxys in wässrigen Lösungen bestimmt und im Anschluss daran auch das elektrolytische Leitvermögen seiner Lösungen nach dem üblichen Verfahren von Kohlrausch-Ostwald<sup>2)</sup>.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind unter Beibehaltung üblicher Bezeichnungen in den Tabellen 1 und 2 schematisch zusammengestellt:

1. Molekulargewichtsbestimmung des  $\text{As}_4\text{O}_6$ ;  $M = 396$ .

g $\text{H}_2\text{O}$	g $\text{As}_4\text{O}_6$	t	$\Delta$	M
24.65	0	2.211	0	—
24.35	0.400	2.296	0.085	100.6
23.85	0.724	2.366	0.155	101.8
23.25	1.062	2.445	0.234	101.5

2. Molekulare Leitfähigkeit der  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  bei  $t = 25.00^\circ$ .

v	16	32	64	128	256	512	1024
$\mu_v$ corr.	0.22	0.30	0.40	0.60	0.96	1.45	2.11
k	$10^9$	22	21	19	21	(27)	(30) (32)

$$k = 21 \cdot 10^{-9}$$

Aus den Zahlengrössen für die molekulare Leitfähigkeit folgt zunächst im Einklange mit den früheren Beobachtungen und Messungen von Bleekrode<sup>4)</sup> und Bouty<sup>5)</sup>, dass die arsenige Säure in wässrigen Lösungen nur in äusserst geringem Betrage in Ionen gespalten ist und dementsprechend eine sehr schwache Säure darstellt. Berücksichtigt man diesen Umstand, so lehren uns die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen, dass entgegen den dargelegten Ansichten von Walden und Ostwald und im Einklange mit der älteren Auffassung

<sup>1)</sup> Siehe Beckmann, Zeitschr. für physikal. Chem. 8, 223 [1891], sowie Ostwald-Luther, physico.-chemische Messungen 301 [1902].

<sup>2)</sup> Vergleiche Ostwald-Luther, l. c. 406 oder Kohlrausch-Holborn. Das Leitvermögen der Elektrolyte, 25 [1898].

<sup>3)</sup> Die Bestimmungen der Leitfähigkeit wurden in dicht verschlossenen Gefässen mit blanken Platinelektroden ausgeführt, da in Gegenwart von Platinschwartz die Oxydation der arsenigen Säure durch den Luftsauerstoff so schnell vor sich geht, dass sie keine genauen Messungen gestattet. (Vergleiche hierüber E. Mulder, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 2, 44 [1883]. Die molekularen Leitfähigkeiten  $\mu_v$  sind überall in reciproken Siemens-Einheiten angegeben worden. Zur Ueberführung in reciproke Ohm müssen dieselben mit 1.066 multiplicirt werden.

<sup>4)</sup> L. Bleekrode, Phil. Mag. [5] 5, 375, 439 [1878]; Wied. Annal. d. Phys. 3, 161 [1878].

<sup>5)</sup> E. Bouty, Ann. de chim. et phys. [6] 3, 478 [1884].

von Bloxam die arsenige Säure nur ein Verbindungsgewicht Arsen enthält.

Denselben Schluss konnte man bereits ziehen aus den vor zwei Jahrzehnten von Raoult<sup>1)</sup> ausgeführten kryoskopischen Bestimmungen, welche für die Grösse des Molekulargewichts der arsenigen Säure in wässrigen Lösungen die Zahlen 117 beziehungsweise 132 ergeben haben. Dies that auch H. Biltz<sup>2)</sup>, nachdem er nach der ebullioskopischen Methode das Molekulargewicht der arsenigen Säure gleich 133 gefunden hatte. Er beging aber den Fehler, auf Grund dieses einzigen Befundes auf das alleinige Vorwalten des Orthohydrats  $\text{As}(\text{OH})_3$  ( $M=126$ ) in den wässrigen Lösungen zu schliessen<sup>3)</sup>.

Nachdem hierdurch das Vorhandensein nur eines einzigen Verbindungsgewichtes Arsen in der Molekel der arsenigen Säure eindeutig festgelegt war, erschien es noch nöthig, diejenigen Umstände, durch welche Walden zu seiner Auffassung der Constitution dieser Säure verleitet wurde, aufzuklären und auch in der Frage nach dem Hydratationszustande jener Verbindung in wässrigen Lösungen eine Entscheidung zu treffen.

Wiederholt zu diesem Zwecke ausgeführte Bestimmungen der elektrolytischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen des Natriummetaarsenits<sup>4)</sup> lieferten, in Uebereinstimmung mit Walden's Angaben für die Differenz  $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$  die Zahl 17, welche für den zweibasischen Charakter dieser Säure sprechen würde. Dieser Schluss ist aber aus dem Grunde unzulässig, da die Lösungen des Metaarsenits eine stark alkalische Reaction aufweisen, die auf eine weitgehende hydrolytische Spaltung des Salzes hindeutet. Mit steigenden Verdünnungen wächst auch der hydrolytische Zerfall des Salzes, wodurch seine molekulare Leitfähigkeit bedeutend stärker zunimmt, als es für ein nicht hydrolytisch gespaltenes Salz der Fall wäre.

Zwecks Zurückdrängung der Hydrolyse war es angezeigt, die Leitfähigkeit des Salzes in Gegenwart eines genügend grossen Ueberschusses der freien Säure zu bestimmen<sup>5)</sup>. Leider war dieses Verfahren nicht ausführbar wegen der Schwerlöslichkeit des Arsenigsäureanhydrids, sodass ich mich auf die Bestimmung der Leitfähigkeit des Salzes in Gegenwart einer  $1/32$ -n.-Säure beschränken musste. Dem-

<sup>1)</sup> F. M. Raoult, *Annal. de chim. et phys.* [6] 2, 84, 101 [1884].

<sup>2)</sup> H. Biltz, *Zeitschr. für physikal. Chem.* 19, 422 [1896].

<sup>3)</sup> Denselben Fehler hat kürzlich auch Gutbier (*Zeitschr. für anorgan. Chem.* 29, 22 [1901]) in Bezug auf Tellursäure gemacht.

<sup>4)</sup> Unter sorgfältiger Vermeidung der Oxydation durch Luftsauerstoff.

<sup>5)</sup> Nach dem Bredig'schen Verfahren, siehe *Zeitschr. für physikal. Chem.* 13, 320 [1894].

entsprechend wurden in der Tabelle 3, ausser den Verdünnungen ( $v$ ) und den molekularen Leitfähigkeiten ( $\mu_v$ ) des Salzes, noch das Verhältniss der Concentration der freien Säure zu derjenigen des Salzes (4. Columne) und schliesslich das Verhalten dieser Lösungen gegen Phenolphthaleïn angegeben.

### 3. Molekulare Leitfähigkeit des $\text{NaH}_2\text{AsO}_3$ bei 25.00.

$v$	$\mu_v$ corr.	$\mu_\infty$	Conc. d. Säure Conc. d. Salz	Färbung mit Phenolphthaleïn.
32	68.7	82.7	1	stark
64	71.7	82.7	2	stark
128	74.7	82.4	4	schwächer
256	76.3	82.3	8	schwächer
512	80.7	(84.7)	16	sehr schwach
1024	85.3	(88.3)	32	sehr schwach

$$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 16.6; \mu_\infty = 82.7.$$

Wie man sieht, sind die aus den entsprechenden  $\mu_v$ -Werthen mit der bekannten Bredig'schen<sup>1)</sup> Tabelle berechneten molekularen Leitfähigkeiten für unendlich grosse Verdünnung ( $\mu_\infty$ ) nur für die ersten vier Verdünnungen ziemlich constant. Von der Verdünnung 512 steigen sie plötzlich an, was sowohl durch Zunahme der Hydrolyse wie auch durch die kaum zu vermeidende theilweise Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure zu erklären ist.

Dass wir es trotzdem mit dem Salze einer einbasischen Säure zu thun haben, folgt aus Tabelle 4, in welcher die Unterschiede der Leitfähigkeiten aufeinander folgender Verdünnungen  $\delta = \mu_{2n} - \mu_n$  des Natriumarsenits mit denjenigen von Natriumsalzen ein- und zweibasischer Säuren zusammengestellt wurden.

Tabelle 4.

$\delta$	$\text{NaH}_2\text{AsO}_3$	Einbas. Säure	Zweibas. Säure
$\mu_{64} - \mu_{32}$	3	3	5
$\mu_{128} - \mu_{64}$	3	3	5
$\mu_{256} - \mu_{128}$	2	2	4
$\mu_{512} - \mu_{256}$	(4.5)	2	4
$\mu_{1024} - \mu_{512}$	(4.5)	1	2

Zu demselben Schlusse gelangten kürzlich Miolati u. Mascetti<sup>2)</sup> durch das Studium der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Natriumhydratlösungen in Folge allmählicher Neutralisation derselben mit der arsenigen Säure. Sie fanden nämlich, dass beim Zusetzen wachsender Mengen arseniger Säure die Leitfähigkeit des Natriumhydrats stetig abgenommen hatte, bis zu dem Verhältnisse

<sup>1)</sup> Siehe Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 198 [1894].

<sup>2)</sup> Gaz. Chim. 31, I 124 [1901].

von einem Grammäquivalent arseniger Säure auf ein Grammäquivalent Natriumhydrat, was der Bildung des Metaarsenits  $\text{NaAsO}_2$  entsprechen würde. Ein grösserer Ueberschuss der arsenigen Säure bewirkte eine weitere, aber unbedeutende Abnahme der Leitfähigkeit, welche in der Zurückdrängung der Hydrolyse des Metaarsenits ihre Erklärung findet.

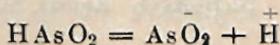
Schliesslich führen auch Thomsen's<sup>1)</sup> Messungen der Neutralisationswärmen wässriger Arsenigsäurelösungen durch wachsende Mengen des Natriumhydrats zu den nämlichen Schlussfolgerungen. Dieser ausgezeichnete Forscher hatte nämlich folgende Wärmetönungen beobachtet:

5. Neutralisationswärmen.

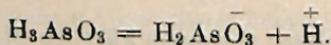
Mol. $\text{As}_2\text{O}_3$ mit	Mol. $\text{NaOH}$ gaben	Cal.
1	1	73.0
1	2	137.8
1	4	150.7
1	6	155.8

Wie man sieht, entspricht die grösste Wärmetönung der Bildung des Mononatriumarsenits. Ein grösserer Ueberschuss der Natronlauge bewirkt zwar eine weitere, aber verhältnissmässig so geringe Wärmetönung, dass dieselbe durch den Rückgang der Hydrolyse des gebildeten Salzes vollständig erklärt werden kann.

Auf Grund all' dieser Thatsachen darf man wohl schliessen, dass beim Auflösen des Arsenitrioxys in Wasser eine einbasische Säure entsteht, worauf übrigens in unzweideutiger Weise auch die elektrometrischen Titrationsversuche von Böttger<sup>2)</sup> hindeuten. Damit soll aber keinesfalls behauptet werden, dass in wässrigen Lösungen das Metahydrat überwiegt. Die betrachteten Thatsachen lassen sich ebenso gut mit der Annahme eines Metahydrats vereinbaren, das nach dem Schema:



dissociirt wäre, wie auch mit derjenigen eines Orthohydrats, in welchem nur einem der drei Wasserstoffatome die Fähigkeit zukäme, in den Ionenzustand überzugehen, entsprechend dem Schema:



Lässt man eine dieser Voraussetzungen zu, so ergibt sich aus den Daten der Tabelle 4 für die Leitfähigkeit des Mononatriumarsenits bei unendlicher Verdünnung die Zahl  $\mu_\infty = 82.7$  und hieraus nach Abzug der Wanderungsgeschwindigkeit des  $\text{Na}^+ = 39.2$  die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 935 [1874], auch Thermochemische Untersuchungen 1, 199 [1882].

<sup>2)</sup> W. Böttger, Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 293 [1897].

Wanderungsgeschwindigkeit des Anions  $\text{AsO}_2^-$  oder  $\text{H}_2\text{AsO}_3^- = 43.5^1)$ . Setzt man die Wanderungsgeschwindigkeit des  $\text{H}^+ = 325$ , so folgt für die Leitfähigkeit der arsenigen Säure  $\mu_\infty = 368.5$ .

Mit Hilfe dieser letzten Gruppe berechnet sich aus den Daten der Tabelle 2 die Dissociationsconstante der arsenigen Säure  $k = 21 \cdot 10^{-9}$ . Sie stellt also eine überaus schwache Säure dar, welche eine Mittelstellung zwischen Borsäure ( $k = 1.7 \cdot 10^{-9}$ ) und Schwefelwasserstoff ( $k = 57 \cdot 10^{-9}$ ) einnimmt. Wegen der schlechten Beschaffenheit des Leitungswassers und der Bereitungsart der Lösungen (durch Kochen mit Arsenigsäureanhydrid) ist die Dissociationsconstante der Arsenigsäure eher zu hoch als zu niedrig ausgefallen, sodass in Wirklichkeit ihre sauren Eigenschaften sich noch mehr denjenigen der Borsäure anschliessen würden.

Bekanntlich stellt das Arsen ein Uebergangselement von den eigentlichen Metalloiden zu den Metallen dar, und dementsprechend sollten auch seine Hydroxylverbindungen neben einem schwach sauren auch einen schwach basischen Charakter aufweisen<sup>2)</sup>. Eben hatten wir gesehen, dass die sauren Eigenschaften in der arsenigen Säure äusserst schwach entwickelt sind. Dafür, dass dieser Verbindung ebenfalls ein basischer Charakter eigen ist, sprechen zahlreiche That-sachen, insbesondere die Bildung salzartiger Verbindungen mit Säureanhydriden und Säuren<sup>3)</sup>. Man findet Angaben über krystallinische Verbindungen des Arsentrioxyds mit Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure<sup>4)</sup>, mit Arsenpentoxyd<sup>5)</sup>, Chromsäure<sup>6)</sup>, Essigsäure und Borsäure<sup>7)</sup>, ferner über Doppelverbindungen mit Alkalichloriden und Alkalijodiden<sup>8)</sup>. Arsentrichlorid und Arsentribromid zeigen gleichfalls nur theilweise das Verhalten echter Halogenoanhydride, zum Theil aber auch dasjenige von Halogensalzen, denn unter dem Einflusse des

<sup>1)</sup> Und nicht 47.6, wie es Bredig (Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 236 [1894] für das zweiwerthige Anion  $\text{As}_2\text{O}_4$  angiebt.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber D. Mendelejew, Grundlagen der Chemie 1892, 856; W. Ostwald, Grundlagen der analytischen Chemie, 2. A., 1897, 168.

<sup>3)</sup> Siehe Mendelejew, l. c. 856; auch J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. A., 2, 252 [1844].

<sup>4)</sup> R. Weber, diese Berichte 19, 3185 [1886]; Adie, Journ. Chem. Soc. 55, 157 [1889].

<sup>5)</sup> A. Joly, Compt. rend. 100, 1221 [1885].

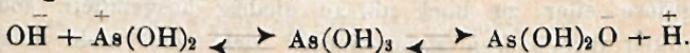
<sup>6)</sup> Nevile, Chem. News 34, 220 [1876].

<sup>7)</sup> Schützenberger, Compt. rend. 53, 538 [1861].

<sup>8)</sup> Emmet u. Sillim, Scient. Amer. Journ. [1] 18, 58 [1830]; Harms, Jahresber. d. Chem. 1857, 354; H. Schiff u. Sestini, Ann. de Chem. 228, 72 [1885]; F. Rüdorff, diese Berichte 18, 1441 [1885]; 19, 2668 [1886]; 21, 3051 [1888].

Wassers bilden sie Verbindungen wie  $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$  und  $\text{As}(\text{OH})_2\text{Br}$ , die sich mit Alkalichloriden zu Doppelsalze verbinden (z. B.  $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ )<sup>1)</sup>. Im Arsenitridid überwiegt der salzartige Charakter bereits dermaßen, dass sich diese Verbindung sogar aus Wasser umkrystallisieren lässt. Schliesslich ist Arsenitrioxyd in wässrigen Säurelösungen bedeutend löslicher als in reinem Wasser<sup>2)</sup>.

Somit unterlag es keinem Zweifel, dass in wässrigen Lösungen der arsenigen Säure neben Wasserstoff- auch Hydroxyl-Ionen vorhanden sein müssten, dass also diese Verbindung einen amphoteren Elektrolyten<sup>3)</sup> darstellen und dementsprechend folgendes Dissociationsgleichgewicht bieten wird:



Es handelte sich noch darum, den Betrag der Hydroxylionen quantitativ, wenn auch nur annähernd, zu bestimmen. Dahinzielende, orientierende Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle 6 und 7 zusammengestellt wurden, zeigten aber, dass die Verminderung der Leitfähigkeit starker Säuren durch Zusätze der arsenigen Säure viel zu gering war.

Tabelle 6.

t = 25°.

v	$\mu_v$ HCl + As(OH) <sub>3</sub>	$\mu_v$ HCl	$\mu_v - \mu_v\text{HCl}$
16	366.3	368.5	+ 2.2
32	374.3	375.3	+ 1.0
64	379.6	379.2	- 0.6

Tabelle 7<sup>4)</sup>.Leitfähigkeit von  $\frac{1}{3}\text{AsJ}_3$ . t = 25°.

v	$\mu_v$	$\mu_v\text{HJ}$	$\mu_v - \mu_v\text{HJ}$
2	322.0	341.6	19.6
4	345.3	353.4	8.1
8	357.3	360.7	3.4
16	364.3	367.0	2.7
32	370.4	372.1	1.7
64	375.6	377.0	1.4
128	379.1	379.7	0.6

<sup>1)</sup> Wallace, Phil. Mag. [4] 16, 358 [1858]; [4] 17, 261 [1859]; Journ. für prakt. Chem. [1] 78, 119 [1859].

<sup>2)</sup> Siehe Schultz-Sellac, Diese Berichte 4, 109 [1871]; Chodounsky, Listy Chemické 13, 114.

<sup>3)</sup> Siehe Bredig, Zeitschr. für Elektrochemie 7, 215; Winkelblech, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 546 [1901]; Hantzsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289 [1902].

<sup>4)</sup> Angaben über Leitfähigkeit des Jodwasserstoffs wurden entnommen Ostwald, Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 438 [1885].

als dass man hoffen konnte, die verschwindend kleinen Mengen der Hydroxylionen in wässrigen Lösungen der arsenigen Säure mittels directer Messmethoden genauer festzustellen. Ihr Vorhandensein wird durch obige Versuche jedenfalls angezeigt, ebenso wie die Existenz complexer Arsenkationen in den Lösungen genannter Halogenverbindungen. Dass es sich dabei nicht um die Beeinflussung des Lösungsmittels oder irgend welche andere secundäre Vorgänge handelte, beweisen die Versuche von Kahlenberg-Lincoln<sup>1)</sup>, aus denen folgt, dass Lösungen des Arsenchlorürs in Aethylacetoacetat ebenso wie in Nitrobenzol den elektrischen Strom, obwohl sehr schwach, aber dennoch deutlich leiten. Noch überzeugender in dieser Richtung ist Walden's<sup>2)</sup> Beobachtung, dass Arsenbromür in flüssigem Schwefeldioxyd den elektrischen Strom nur etwa 5- bis 6-mal schlechter leitet als die normalen Salze.

Aus der allgemein bekannten Thatsache, dass beim Erhitzen salzsaurer Lösungen des Arsentrioxyds sich Arsenchlorür verflüchtigt<sup>3)</sup>, schliesst Ostwald<sup>4)</sup> sogar auf das Vorhandensein elementarer Arsenkationen. Zur Stütze dieser Voraussetzung möchte ich noch folgende Thatsachen anführen: Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen des Arsenjodürs beobachtete ich die Abscheidung des metallischen Arsens auf der Kathode, was bereits von Becquerel<sup>5)</sup> für die sauren Lösungen des Arsentrioxyds angegeben wird. Neumann<sup>6)</sup> hatte das Potential des metallischen Arsens gegen eine äquivalente Arsenchlorürlösung =  $-0.550 \text{ v}$  gefunden; meine Messungen lieferten für das Potential des Arsens gegen äquivalente Arsenjodürlösungen die niedere Zahl von  $-0.539 \text{ v}$ . Hieraus würde folgen, dass in den Lösungen des Jodids weniger Arsenionen vorhanden sind als in denjenigen des Chlorids, was ebenfalls aus den Leitfähigkeitsmessungen zu erwarten war.

Die allgemeinen Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. In der arsenigen Säure ist nur ein Verbindungsgewicht Arsen enthalten.

<sup>1)</sup> L. Kahlenberg u. A. Lincoln, Journ. of physical. Chem. 3, 28 [1899].

<sup>2)</sup> Laut einer Privatmittheilung des Hrn. Prof. P. Walden.

<sup>3)</sup> Auch Arsenjodür soll sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen (Wallace, Phil. Mag. [4] 17, 122.

<sup>4)</sup> W. Ostwald, Analytische Chemie, 2. A., 1897, 169.

<sup>5)</sup> A. C. Becquerel, Elemente der Elektro-Chemie, 2. A., 1848, 259.

<sup>6)</sup> B. Neumann, Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 220 [1894].

2. In wässrigen Lösungen spielt sie die Rolle einer sehr schwachen einbasischen Säure.

3. Ihre sauren Eigenschaften sind ungefähr so schwach entwickelt wie diejenigen der Borsäure. Ihre Dissociationsconstante beträgt  $k = 21 \cdot 10^{-9}$ .

4. Ausserdem zeigt sie noch das Verhalten einer ausserordentlich schwachen Base, aber ihre basischen Eigenschaften sind zu schwach entwickelt, als dass man sie zahlenmässig definiren könnte.

5. Dem Arsen selbst kommt die Fähigkeit zu, sowohl complexe wie elementare Kationen zu bilden.

Riga, Polytechnicum, physiko-chem. Laboratorium.

## 267. Julius Sand: Ueber Kobalto- und Kobalti-Rhodanverbindungen.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissenschaft. zu München.]

(Eingegangen am 24. April 1903.)

Beim Vereinigen concentrirter, wässriger Lösungen von Kobaltsalzen und Rhodanammonium erhält man eine tiefblau gefärbte Lösung, der man durch Ausschütteln mit Aether oder Amylalkohol die färbende Substanz entziehen kann. Vogel<sup>1)</sup> benutzte diese Reaction zu einem empfindlichen Nachweis von Kobalt neben Nickel, die dabei entstehende Kobaltrhodanverbindung wurde aber erst später von Rosenheim<sup>2)</sup> und Treadwell<sup>3)</sup> näher untersucht. Es wurde festgestellt, dass aus Kobaltsalzen mit überschüssigem Rhodanammonium das complexe Salz Kobaltoammoniumrhodanid,  $\text{Co}[(\text{SCN})_4](\text{NH}_4)_2$ , entsteht.

Rosenheim und Cohn<sup>4)</sup> zeigten auch, dass bei der Elektrolyse dieses Rhodanides das Kobalt als complexes Anion  $\text{Co}(\text{SCN})_4$  an die Anode wandert. Weiterhin haben Rosenheim und Huld-schinsky<sup>5)</sup> die Vogel'sche Reaction zu einer sehr genauen quantitativen Trennungsmethode von Kobalt und Nickel ausgearbeitet.

Die trockne amyalkoholische Lösung des Kobaltoammoniumrhodanides ist nun ein sehr bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen neuen Verbindungen, und es soll hier zunächst die Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Pyridin und Phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 2314 [1879].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1113 [1900].

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 108 [1901].

<sup>4)</sup> Ibid. 27, 291 [1901].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 34, 2050 [1901].